

**METHOD OF IMPROVING ADHESION BETWEEN COPPER AND RESIN, AND
MULTILAYERED WIRING BOARD MANUFACTURED USING THE SAME**

Patent number: JP2000340948
Publication date: 2000-12-08
Inventor: NAKAGAWA TOSHIKO; HARUTA TAKASHI;
KAWAGUCHI MUTSUYUKI; IDOMOTO MASAYA;
TODA KENJI
Applicant: MEC KK
Classification:
- international: H05K3/38; H05K3/46
- european:
Application number: JP19990153946 19990601
Priority number(s):

Abstract of JP2000340948

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a multilayered wiring board, free of stripping of, e.g. prepregs by improving the adhesion between copper and a resin.

SOLUTION: This method provides not only improving adhesion between copper and a resin, wherein after forming a copper-tin alloy on the surface of copper, and the resin is adhered to the copper-tin alloy, but also a multilayered wiring board, wherein a conductive layer made of copper and an insulating resin layer are laminated and the copper-tin alloy is formed on the surface of the conductor layer. After forming the copper-tin alloy on the surface of copper, the resin is adhered thereon, whereby their adhesion is increased. This prevents the stripping of a prepreg in the multilayered wiring board which is formed by laminating, e.g. the conductive layer and the prepreg.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-340948

(P2000-340948A)

(43) 公開日 平成12年12月8日 (2000.12.8)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト* (参考)

H 0 5 K 3/38
3/46H 0 5 K 3/38
3/46C 5 E 3 4 3
S 5 E 3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-153946

(22) 出願日 平成11年6月1日 (1999.6.1)

(71) 出願人 000114488

メック株式会社

兵庫県尼崎市東初島町1番地

(72) 発明者 中川 登志子

兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式
会社内

(72) 発明者 春田 孝史

兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式
会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅と樹脂との接着性を向上させる方法およびそれを用いて製造される多層配線板

(57) 【要約】

【課題】 銅と樹脂との接着力を高め、例えばプリプレグの剥離の無い多層配線板を提供する。

【解決手段】 銅の表面に銅スズ合金を形成したのち樹脂と接着させることを特徴とする銅と樹脂との接着性を向上させる方法、並びに、銅からなる導電層と絶縁樹脂層とが積層された多層配線板であって、前記導電層の表面に銅スズ合金が形成されてなる多層配線板。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 銅の表面に銅スズ合金を形成したのち樹脂と接着させることを特徴とする銅と樹脂との接着性を向上させる方法。

【請求項 2】 銅からなる導電層と絶縁樹脂層とが積層された多層配線板であって、前記導電層の表面に銅スズ合金が形成されてなる多層配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、銅と樹脂との接着性を向上させる方法およびそれを用いて製造される多層配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】 最も一般的な多層配線板は、表面に銅からなる導電層を有する内層基板が、プリプレグを挟んで他の内層基板や銅箔と積層プレスされて製造されている。導電層間は、スルーホールと呼ばれる孔壁が銅めっきされた貫通孔により、電気的に接続されている。前記内層基板の銅表面には、プリプレグとの接着性を向上させるために、ブラックオキサイドやブラウンオキサイドとよばれる酸化銅の層が形成されている。

【0003】 前記酸化銅はプリプレグとの接着性に優れているが、スルーホールめっきの工程において酸性液と接触した場合、溶解して変色し、ハローイングと呼ばれる欠陥を生じやすいという問題がある。

【0004】 そこで、ブラックオキサイドやブラウンオキサイドに代わる方法として、ヨーロッパ特許出願第 216531 号明細書や特開平 4-233793 号公報に記載されているように、内層基板の表面にスズ膜を形成する方法が検討されている。また、特開平 10-256736 号公報には、銅の変色劣化を防止するために、銅表面にスズ膜を形成することが記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記のごとき銅表面にスズ膜を形成する方法は、樹脂との接着性向上効果が不十分である。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、スズ膜ではなく、銅スズ合金が絶縁樹脂との接着性を著しく向上させることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、銅の表面に銅スズ合金を形成したのち樹脂と接着させることを特徴とする銅と樹脂との接着性を向上させる方法、ならびに銅からなる導電層と絶縁樹脂層とが積層された多層配線板であって、前記導電層の表面に銅スズ合金が形成されてなる多層配線板に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明における銅表面は樹脂と接着させる銅表面であり、例えば樹脂絶縁基板、セラミック基板、メタルコア基板等の種々の配線板の導電層（電

解銅箔、圧延銅箔、無電解銅めっき膜、電解銅めっき膜等）等があげられる。

【0008】 前記銅表面は、樹脂と積層した際のアンカー効果を得るために、粗化された表面であるのが好ましい。前記粗化方法としては、例えばマイクロエッチング法、電気銅めっき法、無電解銅めっき法、ジェットスクラブ法、バフ研磨法等があげられる。前記マイクロエッチング法としては、例えば硫酸・過酸化水素タイプエッチング剤、過硫酸塩タイプエッチング剤、塩化銅タイプエッチング剤、塩化鉄タイプエッチング剤、硝酸タイプエッチング剤（メック（株）製の CZ-5480 等）、有機酸タイプエッチング剤（メック（株）製の CZ-8100 等）等を用いる方法があげられる。前記粗化表面のうちでは、マイクロエッチング法による粗化表面が、銅スズ合金を形成しやすい活性な銅表面が得られるという点から好ましい。さらに、メック（株）製の CZ-8100 による粗化表面のような、微細なこぶ状の突起が密に形成されたような深い凹凸のある粗化表面が、樹脂との接着において高いアンカー効果が得られるという点から好ましい。

【0009】 前記銅表面に形成される銅スズ合金は、銅とスズの合計に対する銅の比率が 45～95 原子%であるのが好ましく、さらに 50～90 原子%であるのが好ましく、なかんずく 50～85 原子%であるのが好ましい。銅の比率が 45 原子%未満の場合や 95 原子%を超える場合、樹脂との接着向上効果が不十分である。なお、前記銅スズ合金が形成される下地は銅であるため、表面から深くなるにしたがい、銅スズ合金中の銅が増加し、スズが少なくなる。前記銅の比率の好ましい範囲は、銅スズ合金の表面の銅の比率の範囲をいう。この表面の銅の比率は、オージェ電子分光分析や EPMA（電子プローブ X 線マイクロアナライザ）により測定することができる。

【0010】 また、銅スズ合金中には、空気との接触等により酸素原子が含まれているが、酸素原子が存在しても樹脂との接着性に悪影響を及ぼさない。したがって、本発明の効果は、銅スズ合金の酸化が促進されるような加熱等の処理を経た後であっても維持される。また、銅スズ合金中には、種々の汚染源からの他種の原子が含まれている場合もある。

【0011】 前記銅表面に銅スズ合金を形成する方法に特に限定はないが、例えば銅表面にスズ膜を形成し、銅との間で銅スズ合金を形成し、次にこの銅スズ合金を残してその上のスズを剥離する方法があげられる。前記スズ膜の形成法としては、例えば置換スズめっき法、無電解スズめっき法（還元剤使用）、電気スズめっき法、熔融スズ浸漬法などがあげられる。前記スズを剥離する方法としては、例えば市販されているスズ剥離液により、銅表面上からスズを選択的に剥離する方法があげられる。前記スズを選択的に剥離し得る剥離液としては、例

例えばメック（株）製のメックリムーバーS-651A等を使用することができる。

【0012】また、合金形成置換スズめっき法によって直接的に銅の表面に銅スズ合金を形成することもできる。この方法に用いられる合金形成置換スズめっき液としては、例えばメック（株）製のメックゾールT-9900があげられる。

【0013】前記の表面に銅スズ合金が形成された銅と接着させる樹脂に特に限定はなく、例えばAS樹脂、ABS樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリサルホン、ポリプロピレン、液晶ポリマー等の熱可塑性樹脂や、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、ビスマレイミド・トリアジン樹脂、変性ポリフェニレンエーテル等の熱硬化性樹脂等があげられる。本発明の方法は、このような種々の樹脂と銅との接着性を向上させることができる。

【0014】したがって、本発明の方法は、例えば配線板の導電層の銅と層間絶縁樹脂（プリプレグ、無電解めっき用接着剤、フィルム状樹脂、液状樹脂、感光性樹脂、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂）、ソルダーレジスト、導電性樹脂、導電性ペースト、導電性接着剤、穴埋め用樹脂、フレキシブルカバーレイフィルム等との接着に有効である。

【0015】次に本発明の多層配線板を説明する。本発明の多層配線板は、銅からなる導電層と絶縁樹脂層とが積層され、前記導電層の表面に銅スズ合金が形成されたものである。

【0016】前記導電層の回路は、例えば絶縁基材に張合わされた銅箔を回路を残してエッチングするサブトラクティブ法、はんだ剥離法等や、絶縁基材上に無電解銅めっきにより回路を形成するアディティブ法等によって形成される。サブトラクティブ法により回路を形成する場合、銅箔上への銅スズ合金の形成は、回路形成前に行ってもよく、回路形成後に行ってもよい。

【0017】前記絶縁樹脂層に特に限定はないが、例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、耐熱エポキシ樹脂、ポリアミド、ビスマレイミド・トリアジン樹脂、ポリフェニレンエーテル等があげられる。これらの樹脂はフィラーを含有している場合もある。また、これらの樹脂をガラス布、アラミド布等の基材に含浸させたものがあげられる。

【0018】導電層と絶縁樹脂層との積層方法にも特に限定はなく、例えば絶縁樹脂層がガラス布基材エポキシ樹脂含浸プリプレグの場合、表面に導電層を有する内層基板が、プリプレグを挟んで他の内層基板や銅箔と積層プレスされる。また前記内層基板に液状樹脂を塗布する方法、フィルム状樹脂を積層する方法、樹脂付き銅箔を積層する方法等があげられる。

【0019】次に実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

両面に厚さ18 μ mの銅箔を張り合わせたガラス布エポキシ樹脂含浸銅張積層板（FR-4グレード）の銅箔を、メック（株）製のCZ-8100によりマイクロエッチングして粗化した。エッチング量（銅の重量減少から算出）は1 μ mであった。次にホウフッ化スズ0.1mol/リットルおよびチオ尿素1mol/リットルを含有し、ホウフッ酸でpHが1.2になるように調整した合金形成置換スズめっき液に、前記積層板を45℃、30秒の条件で浸漬したのち水洗、乾燥し、銅箔表面に銅スズ合金を形成した。得られた表面の原子組成をオージェ分光分析により調べたところ、銅とスズの合計に対する銅の比率は56原子%であった。またこの表面の色調は濃い灰色であった。次に、得られた積層板の銅箔と樹脂との接着性を評価した。前記積層板の両面にガラス布エポキシ樹脂含浸プリプレグ（FR-4グレード）を積層プレスした後、周辺部を切り取り、テストピースを作製した。次に得られたテストピースにプレッシャーカッターにて121℃、100%RH、2気圧、8時間の負荷を与えた後、JIS C 6481に準じて溶融はんだ浴中に1分間浸漬した。銅箔とプリプレグの剥離（プリプレグのふくれ）は全く生じなかった。

【0020】実施例2

実施例1と同様に銅張積層板の銅箔をマイクロエッチングし、表面を粗化した。実施例1で用いた合金形成置換スズめっき液に、ホウフッ化銅を銅濃度が2g/リットル含有されるように添加しためっき液を調製した。このめっき液に、前記積層板を45℃、30秒の条件で浸漬したのち水洗、乾燥し、銅箔表面に銅スズ合金を形成した。得られた表面の銅とスズの合計に対する銅の比率は84原子%であった。また、この表面の色調は赤みを帯びた濃い灰色であった。次に銅箔と樹脂との接着性を実施例1と同様に評価したが、銅箔とプリプレグの剥離は全く生じなかった。

【0021】実施例3

両面に厚さ18 μ mの銅箔を張り合わせたガラス布エポキシ樹脂含浸銅張積層板（FR-4グレード）の銅箔をバフ研磨したのち、電気スズめっきを行い、厚さ約10 μ mのスズを被覆した。得られた表面は光沢のある銀色であった。この積層板を約1年間放置し、スズ中に銅を拡散させた。次に、メック（株）製のメックリムーバーS-651Aを用い、スズ層を剥離し、表面に銅スズ合金を露出させた。得られた表面の銅とスズの合計に対する銅の比率は60原子%であった。この表面の色調は濃い灰色であった。次に銅箔と樹脂との接着性を実施例1と同様に評価したが、銅箔とプリプレグの剥離は全く生じなかった。

【0022】実施例4

実施例1と同様に銅張積層板の銅箔をマイクロエッチングし、表面を粗化した。次にメック(株)製のメックゾールT-9900に4℃、30秒の条件で浸漬したのち水洗、乾燥し、銅箔表面に銅スズ合金を形成した。得られた表面の銅とスズの合計に対する銅の比率は65原子%であった。また、この表面の色調は濃い灰色であった。次に銅箔と樹脂との接着性を実施例1と同様に評価したが、銅箔とプリプレグの剥離は全く生じなかった。

【0023】実施例5

両面に厚さ18μmの銅箔を張り合わせたガラス布エポキシ樹脂含浸銅張積層板(FR-4グレード)の銅箔を、塩化銅20重量%および塩酸15重量%を含有する水溶液によりマイクロエッチングして粗化した。エッチング量(銅の重量減少から算出)は1μmであった。次に、実施例1と同様に合金形成置換スズめっきを行い、銅箔表面に銅スズ合金を形成した。得られた表面の銅とスズの合計に対する銅の比率は58原子%であった。この表面の色調は濃い灰色であった。次に銅箔と樹脂との接着性を実施例1と同様に評価したが、銅箔とプリプレグの剥離は全く生じなかった。

【0024】比較例1

実施例5と同様に銅張積層板の銅箔をマイクロエッチングして表面を粗化した。次に、一般に使用されている置換スズめっき液(シブレイ(株)製のティンポジットLT-34)に、前記積層板を45℃、30秒の条件で浸漬したのち水洗、乾燥し、銅箔表面にスズ膜を形成した。この表面の色調は光沢のある銀色であった。次に銅箔と樹脂との接着性を実施例1と同様に評価したところ、プリプレグの一部が銅箔から剥がれ、激しいふくれが生じた。

【0025】比較例2

実施例5と同様に銅張積層板の銅箔をマイクロエッチングし、表面を粗化した。次に銅箔と樹脂との接着性を実施例1と同様に評価したところ、プリプレグの一部が銅箔から剥がれ、激しいふくれが生じた。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、銅表面に銅スズ合金を形成した後、樹脂を接着させることにより、両者の接着をより強固にして、例えば導電層とプリプレグとを積層してなる多層配線板におけるプリプレグの剥離を防止することができる

フロントページの続き

(72)発明者 河川 陸行

兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式会社内

(72)発明者 井戸本 昌也

兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式会社内

(72)発明者 戸田 健次

兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式会社内

Fターム(参考) 5E343 AA12 AA15 AA17 AA22 BB24

BB54 BB55 DD33 GG02

5E346 AA12 AA15 AA32 AA35 BB01

CC32 CC33 CC57 DD02 DD03

EE02 EE09 EE18 GG27 HH11